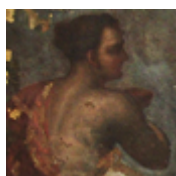


Využitie chémie pri reštaurovaní umeleckých diel. Aplikácia fyzikálnochemických metód v oblasti reštaurovania II

Hromada Ján · Prírodné vedy

23.06.2010



V období marec - máj 2003 som mal možnosť absolvovať študijnú stáž na „Istituto per l'Arte e il Restauro“ vo Florencii, počas ktorej som sa oboznámil s novými poznatkami, metódami a technológiami používanými talianskymi kolegami. Cieľom článku je informovať o nových možnostiach, ktoré nám tieto nové technológie umožňujú a predstaviť ich aspoň v informatívnej (sprostredkovanej) podobe.

V rámci môjho pobytu som navštívil aj každoročne usporiadaný „Salone dell'arte del Restauro e della Conservazione dei Beni Culturali e Ambientali“ v apríli 2003 vo Ferare, kde majú návštevníci možnosť absolvovať výstavy a prezentácie jednotlivých inštitúcií, škôl a obchodníkov zaoberajúcich sa problematikou reštaurovania. Jej súčasťou sú aj odborné prednášky z najnovších reštaurátorských akcií, ako aj prezentácie najnovších technológií v oblasti reštaurovania.

Neinvazívnou technikou používanou v „OPD“ vo Florencii sú pozorovania vo viditeľnom svetle v digitálnom obraze RGB v kombinácii porovnávania obrazu vytvoreného digitálnym skanerom v IČ oblasti svetla (reflektogram) a skombinovaním R a G obrazov v RGB obraze a IČ reflektogramu - vytvorením tzv. obrazu s falošnými farbami.

Ďalšou neinvazívnou technikou stojacou za zmienku je trojdimenzionálny systém založený na 3D skeneri. Jedná sa o systémy využívajúce laserovú a skenerovú profilometriu. Pre závesný obraz a tabuľovú maľbu je použiteľný na zvýraznenie štruktúr povrchu a zviditeľnenia jej nerovností. Takto vytvorený obraz je možné ďalej prezentovať prekrytím digitálnej reflektografie IČ a obrazu s falošnou farebnosťou, čo môže zvýrazniť predtým nepozorovateľné poškodenia, či identifikovať sekundárne zásahy.

Významnou neinvazívnou metódou zaužívanou v „OPD“ (Opificio delle Pietre Dure) je FORS (fibre optics reflectance spectroscopy), identifikujúca pigmenty, farbivá. Metóda získaná pomocou sondy z povrchu maľby technikou odrazu spektier (300 - 2500 nm). RTG fluorescencia (XRF) je významnou metódou používanou na určenie zloženia minerálov a pigmentov. Pracuje na báze RTG žiarenia. Multispektrálna UV fluorescencia slúži na identifikovanie lakov a pigmentov použitých na originálnej

malbe ako aj sekundárnych zásahov.

V krátkosti som sa pokúsil zostaviť aspoň stručný prehľad týchto jednotlivých metód:

- Optické techniky pre diagnostiku umeleckých diel
 - skener pre IČ reflektografiu
 - multispektrálny systém pre UV fluorescenciu
- Analytické techniky - obrazu
 - IČ kamera citlivá v blízkej IČ oblasti
 - skanovací laser
- Metódy pre reliéf - trojdimenzionálne - 3D skener
 - laserová profilometria a skener
 - systém pre reliéfnu štruktúru - topograf na štruktúru pomocou svetelného lúča
 - systém pre mikroprofilometriu na meranie povrchu.

Vzhľadom na náročnosť tejto problematiky som si dovoľil spomenúť tieto metódy len v zjednodušenej podobe. Snažil som sa spomenúť len tie najzaujímavejšie, s ktorými som sa mal možnosť oboznámiť. Veľmi zaujímavou z hľadiska reštaurátorskej praxe sa mi javila nová metóda (u nás zatiaľ nevyskúšaná) čistenie pomocou Er: YAG laseru.

Táto nová metóda bola použitá aj na čistenie známej Madony so stehlíkom z galérie v Uffizi od Raffaella, ktorý som mal možnosť vidieť počas reštaurovania v reštaurátorských ateliéroch v Opificio delle Pietre Dure. Samotné poznatky som konzultoval s Prof. Mariou Perlou Colombini, ktorá sa zúčastnila projektu využitia Er: YAG laseru v reštaurátorskej praxi, pri odstraňovaní problematických premaliieb.

Er: YAG laser : inovovaný nástroj na kontrolované čistenie starých malieb

Ide o čistiacu metódu založenú na Er: YAG laser, ktorý pracuje pri vlnovej dĺžke 2, 94 μm, je dobre absorbovaný rozpúšťadlami obsahujúcimi - OH väzby. Cieľom štúdie bolo vyhodnotiť efektívnosť a použitie tejto techniky na rôzne typy malieb, ako aj bezpečnosť používania rôznych typov pulzov energie laserového lúča. Technika čistenia Er: YAG laserom bola použitá na odstraňovanie premaliieb a patín z povrchu starých malieb rôznych štruktúr, vrátane laboratórnych maliarskych modelov, pri ktorých boli použité rôzne typy rozpúšťadiel na zvýšenie jej účinnosti ako aj limitovanie penetrácie laserového lúča.

Na skúšanie bolo použité veľké množstvo modelov malieb s typickými charakteristikami simulujúcimi techniky starých majstrov. Diagnostické kontroly boli zamerané na štúdium možných deštrukcií spôsobených čistením pomocou laserových impulzov na povrchu malby. Boli stanovené hranice bezpečnej energie pre jednotlivé vrstvy malby (laky, lazúry, premalby). Po konfrontácii týchto výsledkov na daných modeloch ako aj samotných originálnych malbách sa dá konštatovať, že Er: YAG laser je veľmi dobre účinný v kombinácii s tradičnými chemickými a mechanickými metódami čistenia. Podmienkou však zostáva používanie tohto prístroja kvalifikovaným expertom v reštaurovaní.

Na skúšanie bolo použité veľké množstvo modelov malieb s typickými charakteristikami simulujúcimi techniky starých majstrov. Diagnostické kontroly boli zamerané na štúdium možných deštrukcií spôsobených čistením pomocou laserových

impulzov na povrchu maľby. Boli stanovené hranice bezpečnej energie pre jednotlivé vrstvy maľby (laky, lazúry, premaľby). Po konfrontácii týchto výsledkov na daných modeloch ako aj samotných originálnych maľbách sa dá konštatovať, že Er: YAG laser je veľmi dobre účinný v kombinácii s tradičnými chemickými a mechanickými metódami čistenia. Podmienkou však zostáva používanie tohto prístroja kvalifikovaným expertom v reštaurovaní.

Samotné použitie tejto techniky bolo realizované vďaka spolupráci reštaurátorských ateliérov Opificio delle Pietre Dure, Florencia, Taliansko, DeCruz Studios, New York, USA, Duke University, Durham, USA, Schwarz Electro- Optics, Orlando, USA, Università di Milano Bicocca, Miláno, Taliansko.

Ciele výskumu

Čistenie povrchu maľby patrí medzi najkritickejšie operácie v reštaurovaní. Je to ireverzibilná metóda zahŕňajúca väčšinou odstraňovanie veľmi tenkých nehomogénnych vrstiev, ktoré narúšajú estetický výraz maľby (depozity, staré laky, premaľby). Je veľmi dobre využiteľná tam, kde je potrebný veľmi citlivý prístup, vzhľadom na vrstvy originálu, ktoré sú maľované tenkými lazúrami a ich zachovanie v čo najautentickejšej podobe je prvoradým cieľom reštaurovania. Tradičné čistiace metódy založené na mechanických nástrojoch vyžadujú veľkú obratnosť a sú spojené so zdĺhavými procedúrami takisto ako chemické.

Pre porovnanie uvádzam niekoľko ich problematických vlastností:

- Priestorové rozšírenie rozpúšťadiel, dokonca i keď sú dispergované v géli alebo zmydelnené. Problematická kontrola ich pôsobenia.
- Väčšina rozpúšťadiel je toxická.
- Pre maľby, ktoré chceme odstrániť sú často nerozpustné chemicky a ich namáhavé čistenie často narúša pôvodný povrch maľby a mechanické čistenie je jedinou použiteľnou metódou.

Z týchto dôvodov sú alternatívne metódy čistenia pomocou laseru optimálnou metódou stojacou za zváženie.

Čistenie malieb založené na Er: YAG laser na vlnovej dĺžke 2,94 mikrometra (μm) bolo po prvýkrát prezentované na III. LACONA konferencii vo Florencii. Tento laser vytvára infračervené žiarenie silne absorbované -OH väzbami so zodpovedajúcou nízkou hĺbkou penetrácie, rozhodujúcou pri čistení povrchu maľby. OH väzby môžu byť obsiahnuté buď v odstraňovaných premaľbách, alebo pridané ako pomocné rozpúšťadlá (voda, alkohol, alebo iné zmesi).

Samotné experimentálne čistiace skúšky boli prevádzané a navrhnuté v OPD vo Florencii v spolupráci s americkými partnermi. Efektivita, selektivita a bezpečnosť laserového systému boli najprv testované na laboratórnych modeloch a potom na starých maľbách. Súčasťou výskumu bolo stanovenie možností progresívneho odstránenia nežiadúcich povrchových nečistôt a premalieb. Fyzikálne a chemické efekty boli študované a vyhodnocované rôznymi pracovnými parametrami: plynulosť, pulzová frekvencia, pomocné rozpúšťadlá.

Tab.1 Zloženie vrchných vrstiev na laboratórnych modeloch

Moderné laky (synt. materiály)	Tradičné laky (prírodné materiály)	Umelé patiny	Premalby
Paraloid B-72	Mastix	Lamp. čerň + živočíšny glej	Neapolská žltá + ľanový olej
Laropal K 80	Damara	Lamp. čerň + vajíčko	Neapolská žltá + kasein
Berger's PVA	Šelak	Lamp. čerň + škrob	Umbra pálená + ľanový olej
	Sandrak + ľan. olej	Arab. guma + zeleň zemitá	Umbra pálená + ľanový kazein
	Mastix + orech. olej		

Laserové zariadenie a pracovné podmienky

2, 94 μm Er: YAG laser (Conservator 2940) vyrobený fy SEO vysielal makroimpulzy v trvaní 1/250 μs (mikrosekundy) pozostávajúceho z reťazca 1 - 2 μs (mikrosekundových) mikropulzov. Lúče sú vedené priamo do 1,5 m dlhého 1 mm širokého svetlovodu (dutej trubice potiahnutej zrkadliacou vrstvou). Peru podobná špička zaciľuje polohu cieľa. Kontrola energie každého pulzu na úrovni mJ dovoľuje presne zistiť hranicu prahu odstránenia pre každý špecifický materiál. Frekvencia makropulzov bola stanovená na 15 Hz. Ako pomocné rozpúšťadlá boli použité nasledovné zmesi:

- WT (destilovaná voda + 2 % Tween 20 /saponát/)
- WE (1:1 voda + etanol)
- WS (lakový benzín + denaturovaný lieh s 15 % dietylenglykolom)

Vo väčšine prípadov boli odstránené čiastočky zozbierané a vyhodnotené. Hladiny použitých energií boli pri každej aplikácii merané osciloskopom. Makroskopické a mikroskopické hodnotenia fyzikálno - optických vlastností povrchu boli vyhodnocované pred a po laserovom čistení skenovacím elektrónovým mikroskopom, SEM detektorom, bola študovaná zmena morfológie.

Z dôvodov porovnania boli odobraté a pozorované vzorky nečistených povrchov, čistených povrchov a odstránených materiálov. Nábrusy boli pozorované spojenou s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) a infračervenou spektrometriou (FTIR).

Výsledky

Optimálna energia laserového impulzu sa pohybovala 7 - 45 mJ v poradí od tenkých vrstiev lakov a odstránených premalieb v závislosti od použitých materiálov. Okolo 10 - 12 mJ bolo nutné na odstránenie lakovej vrstvy, pri hrúbke 15 μm v závislosti od spodných vrstiev a pomocných použitých zmáčadiel. Na relatívne hrubé olejové premalby (30 μm) bolo potrebné okolo 40 - 45 mJ laserových pulzov a opakovaných expozícií s postupne sa znižujúcou energiou.

Na základe chromatometrického merania farieb (CIEL +a+b+) povrchu maľby sa preukázali zhodné výsledky meraní s povrchmi čistenými tradičnými chemickými a mechanickými metódami. Povrch lakových vrstiev čistený laserom vykazoval obdobnú morfológiu zhodnú s povrchom rozpúšťaným chemicky. V prípade použitia veľmi silnej energie boli na povrchu žltých okrov zachytené hnedé bodky. Tieto však boli pozorované len na simulovaných vzorkách.

Čo sa týka pomocných rozpúšťadiel, výkonnosť laserového čistenia sa zvyšuje proporcionálne na množstvo OH skupín, čo potvrdzuje WT (voda + 2% Tween 20) s najlepším čistiacim efektom, WE (1:1 voda + etanol) menej účinným efektom a WS (lakový benzín + denaturovaný lieh s 15 % dietylenglykolom), ktorý sa ukázal ako najmenej účinný.

Výsledkom všetkých experimentálnych meraní vychádzajúcich z laboratórnych modelov je, že skúmané organické materiály nachádzajúce sa v maľbe všeobecne si udržiavajú chemickú kompozíciu po expozícii laserom v pracovných podmienkach použitých v testoch. Bolo tiež overené, že laserové čistenie môže byť použité v postupnej a výberovej ceste, odporúčanej a osvedčenej energie.

Hodnotenie na starých maľbách

Prvý test bol prevedený na olejomalbe zo XVII. stor. olejomalbe na plátne (kópia Caravaggia) na odstránenie vaječnej tempéry z originálnej olejomalby. Odstraňovanie tejto vrstvy bolo obzvlášť ťažké pri použití klasických metód chemického a mechanického čistenia. Technika laserového čistenia bola prevedená v postupných intervaloch spolu so znižovaním úrovni energie (15 - 13 - 10 mJ) zvlhčujúc povrch s WE a potom WS. Týmto spôsobom mohla byť premalba optimálne odstránená bez poškodenia originálnych vrstiev maľby. Pozorovanie UV žiarení dokázalo postupné blednutie fluorescencie.

Na maľbe z 13. storočia Madona s dieťaťom boli použité rozličné čistiace metódy. Expozícia laserom a chemické čistenie boli oddelene porovnávané aby bolo možné otestovať možnosť postupného odstraňovania starých lakov a depozitov ako aj samotných premalieb. Maľba bola premalovaná v 15. a 16. storočí neestetickými premalbami. Testovanie bolo realizované v oblasti podlahy odstraňovaním tenkej šedo sfarbenej povrchovej lazúry pozostávajúcej z atmosferického depozitu usadeného do starých lakových vrstiev na premalbe. Laser bol použitý bez zvlhčujúcich zložiek pri úrovni energií 4 mJ. Pre porovnanie čistenia chemickou cestou bol zvolený roztok s pH 9 (zásaditý gel) zložený z Carbopolu 940 a triethanolamín (TEA), ktorý bol zmývaný vodnými roztokmi s enzýmovými zložkami.

Ďalšie testy boli skúšané na premalbe draperií na tróne, kde bola postupne najprv sčistená nahnedlá vrstva stmavnutých lakov a potom vrstva zelenej premalby. Na odstránenie stmavnutých lakov bol postačujúci 1 impulz s WE pri 20 mJ. Na odstránenie premalby boli potrebné 3 impulzy s klesajúcou energiou od 20 - 15 mJ s použitím roztoku WE. Na porovnanie chemické čistenie bolo najprv skúšané s chelatonovými zložkami (kyselina citrónová, Carbopol 940, TEA - triethanolamín, destilovaná voda s pH 8,5). Následne bol povrch maľby dočisťovaný etanolom s toluénom v kombinácii s mechanickým dočisťovaním pomocou skalpelu.

Test laserového čistenia prevedený na glejovej tempere zo 14. storočia (Sťatie Jána Krstiteľa) ukázal veľmi dobré výsledky. Bolo potvrdené, že povrch čistený laserom významne uľahčil následné chemické odstraňovanie hrubej premalby. Premalba bola stenčená a zoslabená niekoľkými expozíciami laseru (20 - 30 - 40 mJ) a následne chemicky dočistená s miernymi rozpúšťadlami (izopropanol, butilacetát a TEA). Pracovný čas bol významne skrátený (na niekoľko minút) v porovnaní s časom potrebným pri použití toho istého rozpúšťadla (viac ako 30 minút) bez čistenie laserom.

Iný test bol prevedený na fragmentoch olejomalby na drevenej podložke zo 17. storočia na portréte muža. Vďaka selektivite laserového lúča bolo možné stenčiť tenkú lakovú stmavnutú vrstvu a zachovať originálne lazúrny vrstvy malby nedotknuté.

V tomto teste bol ako zmáčajúca zložka použitý čistý ligroín, čo dovolilo pracovať na povrchu malby bez ovplyvnenia rozpustnosti odstraňovaných lakov. Horné vrstvy laku ožarované laserom 4 mJ boli odstraňované postupným chemickým čistením s relatívne nepolárnymi rozpúšťadlami (5% izopropanol v zmesi s ligroinom). Samotné čistenie týmito rozpúšťadlami bolo bez použitia laserového čistenia prakticky neúčinné.

Medzi všetkými prevedenými testami pri čistení s laserom sa táto metóda javila ako problematická len v jednom prípade; na malbe z 16. Storočia od Fra Paolina obraze Svätá rodina. Počas predbežných testov na veľmi tenkej vrstve nového laku na oblohe v pozadí nastali zmeny na modrej farbe (biele efekty) dokonca aj pri veľmi nízkej energii 2 mJ.

Zdá sa, že príčinu tohto fenoménu môžeme prisúdiť dehydratácii niektorých železitých prímiesí obsiahnutých v bledomodrom pigmente, ako potvrdili SEM/EDS analýzy. Prvé hypotézy ukázali minerály podobné Vivianitu.

Vyhodnotenie

Čistiaca metóda Er: YAG laser dáva rôzne výsledky v závislosti od typu povrchu malby. Na laboratórnych modeloch boli pozorované niektoré problémy v dôsledku nekompletného vysušenia niektorých organických materiálov. Všeobecne boli oveľa lepšie výsledky dosiahnuté na starých malbách. Er: YAG laser čistiace metódy môžu byť považované za efektívne, selektívne a bezpečné, keď sú použité primerané energetické úrovne, ktoré sú špecifické pre každú kategóriu vrstiev malby.

Účinnosť laserových pulzov je dostatočne vysoká na povrchy materiálov obsahujúce OH skupiny. Er: YAG laser môže byť použitý aj na materiály s nízkym obsahom - OH za predpokladu, že povrch je zmáčaný s tekutinou obsahujúcou - OH. Navyše hydroxylované vlhčiace zložky pomáhajú obmedziť preniknutiu žiarenia a sú veľmi užitočné vtedy, keď sú prítomné teplocitlivé vrstvy malby.

Po odstránení premalieb neboli počas testovania na povrchu malieb pozorované žiadne významné chemické zmeny. Táto laserová čistiaca technika môže byť použitá samostatne ale oveľa účinnejšie v kombinácii s tradičnými čistiacimi metódami. Laserová expozícia nasledovaná chemickým či mechanickým čistením skalpelom uľahčuje veľmi významne odstránenie tvrdých a rezistentných premalieb a starých lakov.

Po čistení laserom sa následne povrch malby stane zdrsnený a mäkší na mechanické nástroje a lepšie reagujúci na slabšie rozpúšťadlá. S použitím slabších rozpúšťadiel a mechanického čistenia s laserovým čistením sa doba odstraňovania premalby dramaticky skraca. Táto procedúra dovoľuje tiež vyššiu bezpečnosť pre reštaurátorov (kratšie vystavenie sa toxickým rozpúšťadlám) práve tak ako aj namáhaniu malieb (nižšiu penetráciu a postupnú akciu).

Výsledky skúšok potvrdili vhodnosť Er: YAG laser, keď je použitý kvalifikovaným reštaurátorom.

Spoluautorom článku je Veronika Gabčová
